

Corrosie van Zr door een zogenaamd “reducerend” zuur.

Wat is eigenlijk een “reducerend” zuur ?

Piet Westen
WTN Corrosion Consultancy
Tel: 074-3766870
E-mail: westen-reckman@planet.nl

2005-09-28



Voor opslag van chemisch zuiver geconcentreerd zoutzuur geen doorzichtige containers gebruiken.

Probleem.

Falen van zirkoon onderdelen in doseer- en meetapparatuur voor geconcentreerd (36%) zoutzuur van chemisch zuivere kwaliteit bij 10 - 30° C.

- Zeer ruw geëtste oppervlakken met diepe putten
- Binnen één jaar lekkage door de wand: ‘spuiter’
- Corrosiesnelheid > 0,5 mm/j.

Materiaal(keuze) door leverancier van de apparatuur geadviseerd.

Zirkoon zou een uitstekend en betaalbaar materiaal zijn:

- chemisch zuiver zoutzuur is immers een “reducerend” zuur,
- in een reducerend zuur is zirkoon bijna even resistent als het veel duurdere tantaal,

Globale prijsvergelijking

	€/kg	€/dm ³ *
	massa	volume
Titaan	50	225
Zirkoon	70	450
Tantaal **	500	8500

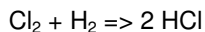
* 1 dm³ = plaat van 1 m² en dik 1 mm.

** Ta wordt gewonnen uit "Coltan" = columbiet- tantaliet; milieutechnisch zeer vervuilend; door oorlogen in o.a. Afrika politiek zeer omstrede

Geen overleg met/of materiaaladvies van de leverancier van het zoutzuur.

Er zijn diverse handelskwaliteiten zoutzuur.

Chemisch zuiver zoutzuur, zoals o.a. gemaakt door AkzoNobel, wordt verkregen door verbranding van zuiver Cl₂ -gas in een overmaat zuiver H₂ -gas.



Absorptie in gedestilleerd water levert zoutzuur met concentraties tot 36w.% op en is volledig vrij van metaalionen en andere verontreinigingen.

Toepassing: farmacie, levensmiddelen, drinkwater.

Diverse kwaliteiten **Technisch** zoutzuur worden verkregen met HCl-gas dat vrij komt bij diverse syntheses. Gehalte aan verontreinigingen (metaalionen, anionen, organische componenten) is afhankelijk van syntheseproces en waterkwaliteit.

Technisch zoutzuur voor: b.v. beitsen van metalen, ontsluiten van ertsen, pH-regeling en neutralisatie van afvalwater, stimulering van olie en gasvelden enz.

In brochures en folders van materiaalleveranciers, maar ook wel in corrosieliteratuur, is vaak sprake van "oxiderende" en "reducerende" zuren.

Oxiderend zijn dan: geconc.H₂SO₄ > 60% en oleum
geconc.HNO₃ > 40%, 'rokend'.

Reducerend heten b.v. Zoutzuur
Fosforzuur
HF in water, CO₂ in water en
H₂S in water
Mierenzuur, Azijnzuur, Oxaalzuur,
Glycolzuur e.d.
maar ook: verdunde Zwavelzuur < 60%
verdunde Salpeterzuur < 40%

Bij corrosie van metalen door zuren wordt het metaal geoxideerd en is het zuur (het H⁺ -ion) het oxidatiemiddel. Het is dus vreemd en verwarrend te spreken over een "reducerend zuur". Dit kan alleen maar leiden tot fouten en misverstanden.

Soms wordt bedoeld dat het betreffende zuur "reducerend" is omdat het vrij is van extra oxidatiemiddelen zoals Fe³⁺, Cu²⁺ e.d.

Tientallen, honderden of meer ppm's aan Fe³⁺, Cu²⁺ e.d. in een elektrolyet, in een zuur, kan al leiden tot een fors hogere redox-potentiaal. Als deze hoger is dan de 'doorbraakpotentiaal' van een passief metaal kan dat leiden tot pitting en activering.

De doorbraakpotentiaal (E_{pitting} of E_{repass.}) van Zr in geconcentreerd zoutzuur met zijn zeer lage pH en hoge Cl⁻ conc. is > ca + 500 mV NHE.

Waarom dan toch zo'n hevige corrosie van Zr in Chemisch zuiver zoutzuur, dat beslist géén oxiderende ionen zoals Fe^{3+} bevat?

Dit zoutzuur, weliswaar gemaakt onder een overmaat waterstof, wordt vervolgens opgeslagen en getransporteerd aan de lucht en dan lost er zuurstof in op. Vooral bij langdurige opslag leidt dit tot volgende reacties:

1. Fysisch oplossen (Wet van Henry)
 $\text{Zoutzuur} + \text{lucht } \text{O}_2 \rightarrow (\text{O}_2)_{\text{Zoutzuur}}$

slecht oplosbaar: conc. ca 1,35 mg/l
2. Deacon - reactie:
 $\text{O}_2 + 4 \text{HCl} \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O} + 2 \text{Cl}_2$

invloed van licht . . . (dus in donker bewaren in b.v. een bruine fles)
3. Tri-chloride vorming
 $\text{Cl}_2 + \text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_3^-$

zeer goed oplosbaar: conc. ca.3,65 g/l

Als gevolg van deze reacties een langzaam oplopende concentratie van actief chloor in de vorm van het tri-chloride en het zoutzuur wordt geel-groen van kleur. De concentratie oxidans neemt met een factor 3000 toe. De redox-potentiaal van het zoutzuur stijgt tot waarden ($> + 1000 \text{ mV NHE}$), vèr boven de 'doorbraak' potentiaal van Zr.

Dus: pitting en actieve corrosie.

Conclusie:

Zirkoon is voor deze toepassing toch niet zo'n geschikt materiaal.

P.S.

Tantaal kan deze hoge redox- potentiaal in sterk zoutzuur wel uitstekend verdragen.

Samenvatting

1. Vertrouw de adviezen en 'resistentie' tabellen van (materiaal)leveranciers niet klakkeloos.
2. Zoek de fysische en chemische achtergronden van chemicaliën en chemische (corrosie)processen goed uit.
3. Doe onderzoek en meet aan de corrosiereacties tussen materiaal en medium (bv effect van belucht en onbelucht op redox- en corrosiepotentiaal).
4. Wordt achterdochtig bij 'vreemde' uitdrukkingen zoals "reducerende zuren".